УДК 546.161:544.55.001.57

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

В.А. Власов, И.А. Тихомиров, С.А. Сосновский

Томский политехнический университет
E-mail: chair23@phtd.tpu.edu.ru

Приведены результаты многоэлементного термодинамического анализа процесса переработки неорганических фторидов металлов в условиях низкотемпературной плазмы высокочастотного разряда с использованием метода равновесного термодинамического моделирования. На примере расчёта плазмохимического термогидролиза SiF_4 и GeF_4 в потоке пароводяной высокочастотной плазмы показано, что наибольшему выходу оксидов металлов соответствует диапазону температур от 1500 до 2500 К и давление в зоне разряда 0,05 МПа, при отношении газа-теплоносителя (аргон), воды и перерабатываемого фторида металла 1:1:1.

Введение

В высокочастотной плазме наблюдается заметное различие частиц по температурам. Наличие неравновесных явлений заметно затрудняет теоретическое описание плазмохимических процессов. Разрабатываемые неравновесные модели достаточно сложны, направлены на описание преимущественно физических характеристик разряда и позволяют получать мало практических рекомендаций.

Однако, по мнению авторов [1–6], отклонения от условий локального термодинамического равновесия (ЛТР) в зоне плазмохимической реакции не слишком значительны. Приняв условие ЛТР и, используя некоторые усредненные характеристики плазмы (в первую очередь – температуру), можно описывать термохимические процессы в плазме. Это крайне необходимо для быстрого и наглядного объяснения полученных результатов, прогнозирования методических условий ведения плазмохимического процесса и эффективного обучения обслуживающего персонала.

Обычно в таких моделях многокомпонентную систему сводят к бинарной системе (плазмообразующий газ и перерабатываемое вещество), для которой задают температуру и концентрацию вступающих в реакцию веществ. Имеются отдельные примеры создания квазиравновесных моделей, учитывающих все многообразие потенциально возможных в зоне плазмохимической реакции индивидуальных веществ [1–8]. Расчет полного состава таких систем в экстремуме термодинамического потенциала или с использованием констант равновесия реакций позволяет также определить и концентрацию электронов в плазме.

Термодинамическое моделирование плазмохимических процессов

При создании полной термодинамической модели плазмохимических процессов ставились следующие задачи:

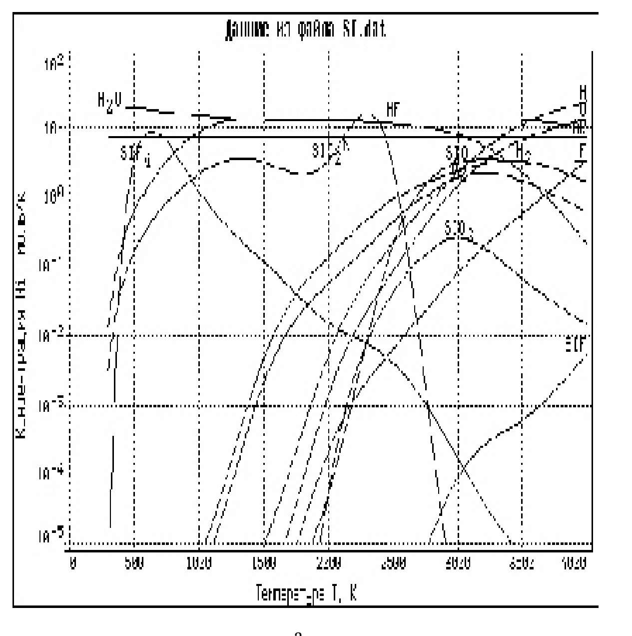
1. Модель должна давать полный состав плазмы. Это позволяет переходить к аналитическому видению сути процессов, происходящих в зоне плазмохимической реакции.
2. Модель должна учитывать все многообразие многокомпонентных систем, реализуемых в плазмохимическом процессе, т.е. должна учитывать любые типы и расходы плазмообразующего газа, воды и фторидов металлов.

Для создания модели использовался метод равновесного термодинамического моделирования [7, 8]. Метод основан на анализе поведения сложных многокомпонентных термодинамических систем после расчета их полного равновесного состава. Расчет осуществляется максимизацией энтропии системы или минимизацией энергии Гиббса. Для проведения расчетов необходимо задать термодинамические свойства всех возможных в равновесии компонентов, давление и температуру в системе.

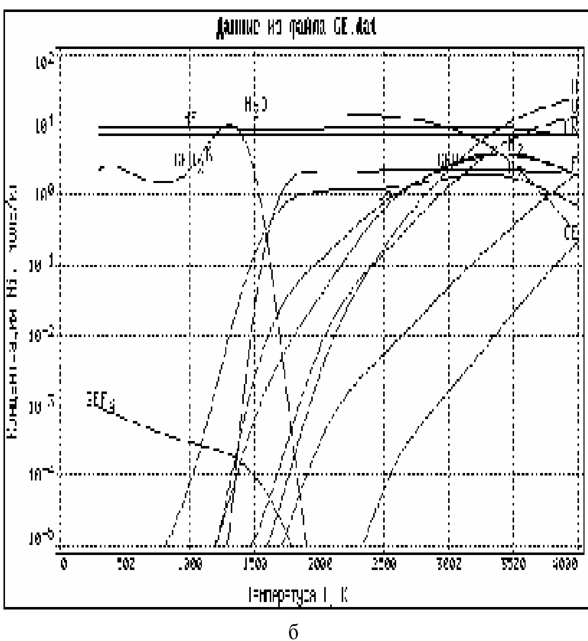
При разработке модели были приняты следующие допущения:

- рассматривается центральная зона на оси разряда, в которую вводится газообразный фторид металла;
- в реакционной зоне выполняется условие ЛТР;
- компоненты системы равномерно распределены по объему реакционной зоны;
- исходный состав термодинамической системы численно равен массовой скорости введения всех составляющих плазмы;
- степень смешения потока фторида металла с плазмообразующим потоком может быть различной;
- введение фторида металла в зону плазмохимической реакции не изменяет значимо температуру реакции;
- степень двухкратной ионизации атомов в зоне реакции незначительна.

Для проверки данных расчётов необходимы надежные экспериментальные результаты по температуре плазмы и концентрации частиц, полученные для плазмохимической зоны в обычном режиме работы высокочастотного плазменного реактора. Недавно в работе [9] были опубликованы одновременные пространственно разрешенные измерения электронной температуры T_e, газовой темпе-ратуры T_g и электронной концентрации N_e в аргоновой плазме высокочастотного разряда с использованием Томпсоновского и Рэлеевского рассеяния. Для скоростей центрального газового потока 0,8...1,0 л/мин, внешнего потока газа 16 л/мин и мощности разряда 1,00...1,25 кВт авторы нашли в



а



б

Рисунок. Термодинамически равновесное содержание компонентов системы, реализуемой при плазмохимической конверсии SiF_4 (а) и GeF_4 (б)

центральном канале плазмы (при обычных высотах спектрометрического наблюдения факела 10...15 мм) T_e=7000...8000 К, T_g=6000...8000 К и N_e=0,3...2,5·10^{15} см$^{-3}$. Наши расчетные результаты по концентрации электронов соответствуют экспериментально найденному диапазону N_e для центральной зоны реакции. Это выполняется, когда за расчетную равновесную температуру T при моделировании принимается T_e или, возможно, температуры ионизации. Изменение соотношения M(H_2O)/M(Ar) слабо влияет на значение N_e. Различие результатов для разных степеней смешения потоков аргона здесь мало.

Расчет равновесных составов газовых и конденсированных продуктов процесса плазменной конверсии фторидов металлов в оксиды металлов в условиях низкотемпературной пароводяной плазмы высокочастотного разряда проведен на компьютере с использование автоматизированной системы термодинамических расчетов “АСТРА” [10] и графического пакета TermGraf, разработанного на каф. ТФ ФТФ ТПУ.

Для примера приведём термодинамический расчет систем, реализуемых при плазмохимических технологиях конверсии SiF_4 и GeF_4 в ультрадисперсные оксиды кремния и германия, выполненный для интервала температур 300...4000 К и P=0,05 МПа.

В качестве термодинамических параметров индивидуальных веществ использованы значения энтальпии образования, теплоемкости, энтропии и функции приведенного термодинамического потенциала для каждого компонента.

Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/К), образование которых в данных условиях термодинамически возможно.

Результаты расчета равновесного состава приведены в виде распечатки основных параметров состояния термодинамической системы содержания компонент, соответствующих одному из равновесных состояний, заданных температурой и давлением. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры. Значком k помечены компоненты конденсированной фазы.

Рисунок демонстрирует равновесный состав системы газообразных и конденсированных продуктов плазменной конверсии SiF_4 и GeF_4в условиях аргоновой низкотемпературной высокочастотной пароводяной плазмы при P=0,05 МПа.

Анализируя приведенные зависимости, можно заключить следующее:

1) газовая фаза в случае плазмохимической конверсии SiF_4 в условиях аргоновой низкотемпературной высокочастотной пароводяной плазмы при P=0,05 МПа в диапазоне температур 300...2500К состоит в основном из Ar, H_2O, HF. Из конденсированной фазы присутствует лишь SiO_2^k;

2) газовая фаза в случае плазмохимической конверсии GeF_4 при том же давлении в диапазоне температур от 300...1500 К состоит в преимущественно из Ar, H_2O, HF. Из конденсированной фазы присутствует лишь GeO_2^k.

Выводы

В качестве основного механизма действия аргоновой низкотемпературной высокочастотной пароводяной плазмы на стадии пирогидролиза неорганических

фторидов металлов в плазмохимическом методе переработки установлено образование индивидуальных соединений и разбавленных конденсированных растворов. Получены результаты многоэлементного термодинамического анализа процесса переработки неорганических фторидов металлов в условиях низкотемпературной плазмы высокочастотного разряда с использованием метода равновесного термодинамического моделирования и учётом возможности образования конденсированных оксидов металлов, а также идеальных конденсированных водных растворов на основе плавиковой кислоты.

Выполненная серия расчетов плазмохимического термогидролиза SiF_4 и GeF_4 в потоке пароводяной высокочастотной плазмы помогла выяснить влияние разных параметров (концентрации фторида металла, температуры и давления процесса) на степень выхода конечного продукта в виде ультрадисперсных оксидов Si и Ge в разных стехиометрических соотношениях.

Согласно результатам этих расчетов и проведённого анализа установлено, что:

1) степени выхода оксидов должны увеличиваться при понижении давления в реакционной камере;

2) наибольшему выходу оксидов металлов соответствуют диапазоны температур от 1500 до 2500 К и давление в зоне разряда 0,05 МПа при отношении газа-теплоносителя (аргон), воды и перерабатываемого фторида металла 1:1:1;

3) степени выхода оксидов увеличиваются с повышением степени смешения реагентов;

4) степень влияния получаемого фтористого водорода на конечный продукт в виде ультрадисперсного оксида металла должна уменьшаться при осушении фтористого водорода.

Полученные данные свидетельствует о том, что при оптимальном ведении процесса плазмохимического гидролиза фторидов металлов температура в зоне реакции не должна превышать 2500 К.

Термодинамическое моделирование позволяет рассчитывать полный состав плазмохимической реакции, а, следовательно, говорить о количественном и качественном конечном физико-химическом составе транспортируемого аэрозольного потока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tichomirov I.A., Vlasov V.A., Romanov B.P. High freguency plasma its properties and application. V. 2 – Thermal plasma and technologies. – Cambridge International science publishing. England. – 1999. – P. 71–73.
2. Тихомиров И.А., Власов В.А. Плазма ВЧФ разряда, её свойства и диагностика // Изв. вузов. Физика. – 2000. – № 4. – С. 143–150.
3. Paik S.H., Pfender F. // ICP Inform. Newsletter. – 1993. – V. 18. – № 9. – P. 574.
4. Mostaghimi J., Prouls P., Boulos M.I., Barnes R.M. // Spectrochim. Acta. – 1985. – V. 40B. – № 1/2. – P. 153.
5. Glavin G.G. // ICP Information Newsletter. – 1992. –V. 17. – № 12. – P. 807.
6. Заякина С.Б. Дисс. … канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1986. – 260 с.
7. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Наука, 1994. – 352 с.
8. Пупышев А.А. Дисс. … докт. хим. наук. – Екатеринбург: УГТУ, 1994. – 551 с.
9. Huang M., Lehn S.A., Andrews E.J., Hieftje G.M. // Spectrochim. Acta. – 1997.
10. Трусов Б.Г., Бадрак С.А., Туров В.П., Барышевская И.М. Автоматизированная система термодинамических данных и расчетов равновесных состояний //Математические методы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 213–219.